

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭52—154833

⑪Int. Cl.
C 04 B 7/04

識別記号

⑫日本分類
22(3) A 1

庁内整理番号
7451—41

⑬公開 昭和52年(1977)12月22日

発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑭耐硫酸塩性ポルトランドセメントの製造方法

⑮特 願 昭51—70419
⑯出 願 昭51(1976)6月17日
⑰発 明 者 須藤儀一
秋父市道生町16番地5
同 田中光男
秋父市下宮地町17番地C—232

号
⑱発 明 者 沢田正志
秋父市下宮地町17番地1—417
号
⑲出 願 人 秋父セメント株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目4
番6号 日本工業倶楽部内
⑳代 理 人 弁理士 服部修一

明 細 書

1. 発明の名称

耐硫酸塩性ポルトランドセメントの製造方法

2. 特許請求の範囲

H M 2 0 0 ~ 2 2 0 , S M 2 3 ~ 3 0 , I M
1. 0 ~ 2. 0 の範囲において螢石を CaF_2 として
0. 5 ~ 2 重、せつこうを CaSO_4 として 3 ~ 8 重
それぞれ添加して粉砕混合した原料を 1300°C 以
上で焼成したのち、クリンカー単位あるいはせつ
こうを添加して粉砕することを特徴とする耐硫酸
塩性ポルトランドセメントを製造する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は硫酸塩による浸食が懸念される環境の
もとで十分、施工することができる優れた耐硫酸
塩性セメントを提供するものである。

周知のように、既に多くの耐硫酸塩性セメント
が発明され、各方面において実用に供されている
が、近年の省エネルギー、省資源の志向に立脚し
た耐硫酸塩性セメントの製造方法に関したものは少
ない。

本発明は特に発電所の排炭脱硫によつて近年富
に逸刺在庫の底を加えてきた排炭せつこうおよび
リン酸肥料製造プロセスで副産される螢石を原料
として、それらの活用を図るとともに、低温で焼
成することによつて省重油の面からも安価な耐硫
酸塩性セメントを得ることを目的としてなされた
ものである。

従来の耐硫酸塩性セメントの製造技術は、種々
の優れた点から $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の少ないクリンカ
ーを焼成する方法が主流を占め、いずれも原料中
の Al_2O_3 成分をある量の限度内に押えることによ
つて生ずる焼きにけざ改善するために次の方法が
採用されてきた。

即ち、その一つは高石灰高酸化鉄型ポルトラン
ドセメントとすることである。これは高酸化鉄型
として易焼性を改善する方法であるが反面焼成温
度域が狭く、キルン内コーティングが成長し易いた
めに一般にはキルンの連続操業が困難である。ま
た高石灰型のために水和時に多量の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を
生じ、化学的抵抗性を減すると共に $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、

が少ないために初期凝結硬化が遅いという欠点がある。

また低石灰型ポルトランドセメント（ASTM-V型）とする方法がある。これはCaO分を低めとして易焼性の向上を図つたものである。この方法は製造は容易であるが、低石灰、低3CaO・Al₂O₃のために初期強度の発現性が低く、硬化体の物理的抵抗性がやゝ劣るという欠点がある。

上記2方法の他に種々のフラックスあるいはミネライザーを使用することによつて焼成上の問題点あるいはセメントの初期強度を改善する方法等がある。

しかし、これらの焼成温度はいずれもAl₂O₃分を鉄率（IM）即ちAl₂O₃/Fe₂O₃ < 0.9となるように、また初期強度を確保するためCaO分をある程度高めとしているが、一般的に普通セメントより若干低めとなっている。

本発明は普通セメント並みの括弧調合においてさらに低温で焼成を可能とするばかりでなく、初期強度を普通セメント以上のものを提供しようとするものである。

3

すれば55年度在庫計量は900万屯とも云われ、将来非常に安価な原料となることは疑うべくもない。そこで本発明はこれらせつこう資源の活用を背景として、また前記のCaF₂過剰添加焼成による無カルシウム・アルミネート相セメントの初期強度増進と易焼性の向上を目的として螢石とせつこうの組合せ添加焼成を行ない、耐硫酸塩性に富み、かつ初期強度の優るセメントを得ようとするものである。

そして本発明によればセメントの焼成温度が同用途ポルトランドセメントの一般的焼成温度1400°C内外に対し、1350°C内外で可能となるため、省重油の面からもその工業的意義はまたに大きいものである。

以下本発明の実施例について説明すれば次の通りである。

本実施例に供した調合原料はHM210、SM27、IM1.7の普通ポルトランドセメント用成分のものである。添加CaF₂は品位約56%のリン酸肥料工業副産螢石、CaSO₄としては品位約

するものである。

即ち本発明はAl₂O₃/Fe₂O₃ ≥ 1.0の普通セメント原料を調合する際に螢石をCaF₂として0.5〜2%、せつこうをCaSO₄として3〜8%
(フッ素-3重量%)
添加して焼成したクリンカーを、単味あるいはせつこうを添加して粉砕するようにしたものである。本発明におけるフッ素成分の役割は、従来法における少量Al₂O₃に依存した焼成上の問題点を改善するためのフラックス、あるいはミネライザーとしての効果作用を期待するばかりでなく、むしろ、1300°C以上において、ポルトランドセメントクリンカーのよりな多成分系クリンカー中の3CaO・Al₂O₃等のカルシウムアルミネート相を不安定化する作用によつて無カルシウム・アルミネート相クリンカーを得ることを目的としたものである。

一方、大気汚染物質の1つであるSOx対策として、発電所は煙々と排煙脱硫装置を設備しつつあり、該脱硫方式もせつこう回収が主体のため、近年富にせつこう在庫量は増大し、このまま推移

4

100% CaSO₄・2H₂Oの排脱せつこうを使用して第1表のクリンカー焼成、粉砕条件で得たセメントについて、JISモルタル物理試験とMgSO₄溶液（5% SO₄²⁻）浸漬におけるJISモルタル強さ試験を行い、その結果はそれぞれ第2表と第3表に掲げる通りである。なおMgSO₄溶液への浸漬は7日間の水中華生後の供試体を用いて行ない、MgSO₄溶液は1カ月毎に交換した。

第1表

項目 試料 No.	クリンカー焼成（電気炉）			セメント粉砕（試験機）		
	添加量（%） CaF ₂	焼成温度 CaSO ₄ [°C]	焼成時間 [分]	2水せつこう 添加量（%）	フレッシュ表面 積（cm ² ）	
1	0	0	1450	2.5	3150	
2	0	0	1350			
3	0	3	1350			
4	0	6	1350			
5	1.7	0	1350	1.0		
6	1.7	3	1350			
7	1.7	6	1350			

5

6

第 2 表

項目 No.	f-CaO [%]	SO ₃ [%]	ブレン 比表面積 [cm ² /g]	圧縮強さ[kg/cm ²]				硬化時間[分]	
				3月	7月	28日	発売	終結	
1	1.2	1.3	3170	120	236	369	2-40	4-24	
2	2.5	0.8	3120	30	80	211	1-20	7-52	
3	2.3	2.6	3150	188	250	426	2-10	3-14	
4	1.6	4.0	3160	191	283	477	3-02	4-21	
5	0.4	0.7	3120	102	193	325	4-50	9-50	
6	0.1	2.5	3130	205	271	398	4-05	6-12	
7	0.1	3.9	3150	198	256	415	3-43	5-13	

第 3 表

項目 試料 No.	f-CaO [%]	SO ₃ [%]	ブレン 比表面積 [cm ² /g]	圧縮強さ[kg/cm ²]				
				1ヵ月	3ヵ月	6ヵ月	9ヵ月	1年
普通セメント	0.7	1.6	3150	390	441	381	285	167
4	1.6	4.0	3160	480	481	433	353	256
5	0.4	0.7	3120	333	363	362	307	198
6	0.1	2.5	3130	407	423	428	369	315
7	0.1	3.9	3150	438	442	460	449	438

7

変化を示すと第1図に示す通りである。

CaF₂の添加に伴なうカルシウム・アルミネート相の不安定化による余剰Al₂O₃分は一部フェライト相中に入るることによつてその量的増加をもたらし、残りはガラス相中に入ると考えられる。

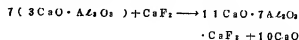
カルシウム・アルミネート相はCaF₂ 1.5%以上添加、1300°C以上焼成のクリンカーにはX線的に検出できない。一方CaF₂ 0.5%以上の過剰添加はカルシウム・シリケート相にも大きな影響をおよぼし、セメント強度発現性に対して負効果をもたらす事実が知られている。したがって強度増進剤を組合せ使用する必要がある。

本発明では該物質としてせつこうの組合せ添加焼成を行ない強度発現性ならびに耐硫酸酸性の優れたポルトランドセメントを提供したものである。

このようにせつこうを添加焼成することによつてセメントの強度発現性が增大することは公知の事実であるが、その過剰添加で3CaO・Al₂O₃の不安定化を招く一方、膨脹性セメント素材の1つであるカルシウム・サルホアルミネート3CaO・

早強セメントクリンカー等の焼成において、フッ素系あるいはミネライザーとして最も一般的な螢石は、易焼性の向上ばかりでなく、過剰添加した場合、焼成クリンカーの、特に間けき質相組成にも大きな影響をおよぼすことが見出された。

また間けき質相の1つであり、耐硫酸酸性セメントにその含有量が制限される3CaO・Al₂O₃はフッ素の存在下において、約1300°C以下で安定ではなく12CaO・7Al₂O₃・フッ素固溶体のエンドメンバーである11CaO・7Al₂O₃・CaF₂へ移行することが知られている。すなわち



しかし約1350°C以上になると、CaO-Al₂O₃-CaF₂系では上記反応式において3CaO・Al₂O₃を安定化する方へ移行するが、CaF₂を過剰添加した普通ポルトランドセメントの多成分系では3CaO・Al₂O₃の安定領域を有しない。

本発明はこの事実を応用したものである。

CaF₂添加焼成クリンカーの主要鉱物相の量的

8

3Al₂O₃・CaSO₄の生成をもたらしこともよく知られている。

しかしながら無3CaO・Al₂O₃セメントを得るためには残存SO₃が約5%以上となるように極めて多量のせつこう添加を必要とし、これがキルン運転上の支障となりやすいことなどを考え、せつこうで無3CaO・Al₂O₃を調成することは好ましくない。

本実施例における試料No. 4クリンカー(CaSO₄ 8%添加)では3CaO・Al₂O₃をある程度残すものであるが、試料No. 5〜7ではX線的に確認できないものである。これらはまた12CaO・7Al₂O₃あるいは11CaO・7Al₂O₃・CaF₂等他のカルシウム・アルミネート相カルシウム・サルホアルミネートおよび残存CaSO₄を含まない。

螢石とせつこうの添加焼成は第2図のように遊離石灰の結合促進効果が極めて大きく、水和時に生ずるCa(OH)₂を減らすことにもなり、耐硫酸酸性に対し正効果となつてゐる。

次に本発明の効果を要約して列挙すれば下記の

9

10

通りである。

- (1) 従来の耐硫酸塩性セメントのように Al_2O_3 分を例えば鉄率 $IM < 0.9$ に限定することなく、螢石とせつこうを添加することによって普通ポルトランドセメント用原料を、そのまま使用することができる。
- (2) 焼成温度は $1350^\circ C$ 内外と低く、省重油における工業的貢献度は大きい。
- (3) 近年発電所等の脱硫設備から排出され、急激に在庫量を増してきた排煙脱硫せつこう、およびリン酸肥料製造工業副産螢石等が使用できるので、資源の有効利用価値は極めて大きい。
- (4) 初期強度発現性が大きい。

4. 図面の簡単な説明

第1図は CaF_2 添加焼成タリナーの主要鉱物の量的変化を示す図、第2図は本発明実施例における $CaSO_4$ 添加量対遊離石灰のグラフである。

特許出願人 株式会社 片山石郎
同 代理人 服部 修

11

手 続 補 正 書 (自発)

昭和51年7月19日

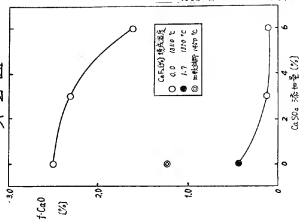
特許庁長官 片山石郎 殿

1. 事件の表示
昭和51年特許願第70419号
2. 発明の名称
耐硫酸塩性ポルトランドセメントの製造方法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目4番6号
氏 名 日本工業倶楽部内
株式会社セメント株式会社
4. 代 理 人
住 所 東京都港区西新橋1丁目18番6号
氏 名 倉室ビル内
(6279) 片山 石郎 服部 修
5. 補正命令の日付 自 発 電話 (501) 4 6 2
6. 補正により増加する発明の数
7. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄及び図面
8. 補正の内容
(1) 明細書欄2頁第12行の「焼きにささ改修」を「焼きにくさを改修」と訂正する。
(2) 図面を別紙の通り訂正する。

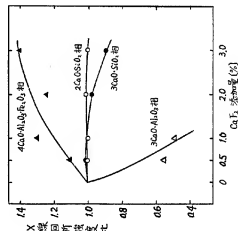
特許庁
51.7.19
出願第二紙

特開昭52-15483(4)

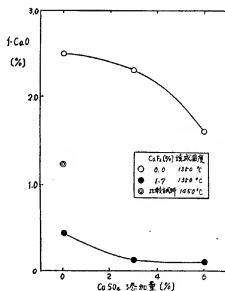
第2図



第1図



第2図



手 続 補 正 書 (自発)

特開 昭52-154833(公)

昭和51年 8月12日

特許庁長官 片 山 石 郎 殿

1. 事件の表示

昭和51年特許願第70419号

2. 発明の名称

耐硫酸塩性ポルトランドセメントの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区新富町一丁目4番6号

氏 名 日清セメント株式会社

代表者 大 塚 昌 夫

4. 代 理 人

住 所 東京都港区西新橋1丁目18番6号

氏 名 富宝ビル内

(6279) 弁護士 服 部 修

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正により増加する発明の数

0

7. 補 正 の 対 象

明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補 正 の 内 容

(1)明細書第1頁第19行の「酸性」を「硫酸性」を訂正する。

(2)同第2頁第17行の「コーキング」を「コーキング」を訂正する。

